

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	U
// A 6 1 F 2/06		A 6 1 F 2/06	
2/30		2/30	

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-154470	(71) 出願人	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有明町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月28日	(72) 発明者	海老沢 孝 千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会 社日本製鋼所内
		(72) 発明者	荒木 克之 千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会 社日本製鋼所内
		(72) 発明者	伊藤 秀明 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本 製鋼所内
		(74) 代理人	弁理士 横井 幸喜

最終頁に続く

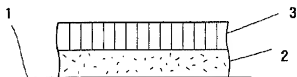
## (54) 【発明の名称】 生体材料および生体材料の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 基材にアパタイトを被膜した生体材料の耐久性を向上させる。

【解決手段】 生体材料用基材1の表面に直接または間接的にアモルファスアパタイト膜2を形成し、その最表層にC軸配向結晶アパタイト膜3を形成する。

【効果】 アパタイト被膜の内部応力が緩和されて剥離や損壊が防止され、その表面では生体に対する親和性が高く、しかも体液に容易に溶出しにくい皮膜が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 生体材料用基材の表面に直接または間接的にアモルファスアバタイト膜が形成されているとともに、その最表層にc軸配向結晶アバタイト膜が形成されていることを特徴とする生体材料

【請求項2】 下層のアモルファスアバタイト膜から上層のc軸配向結晶アバタイト膜に至る間が、結晶アバタイト膜とアモルファス膜とを交互に積層したものであることを特徴とする請求項1に記載の生体材料

【請求項3】 アモルファスアバタイト膜と結晶アバタイト膜との間が、アバタイトのアモルファスと結晶とが混在した層であってその結晶比率が結晶アバタイト膜に向かうに従って段階的または連続的に増加していることを特徴とする請求項1または2に記載の生体材料

【請求項4】 生体材料用基材の表面にプラズマ溶射によるアバタイト膜が形成されており、その表層にアモルファスアバタイト膜が形成されていることを特徴とする請求項1～3に記載の生体材料

【請求項5】 プラズマ溶射アバタイト膜の表層に形成されるアモルファスアバタイト膜に変えて中間薄膜が形成されていることを特徴とする請求項4に記載の生体材料

【請求項6】 請求項1～5に記載の生体材料を製造する際にアバタイト膜をスパッタにより成膜する方法であって、アモルファスアバタイト膜成膜時の基材加熱温度を50℃以下、結晶アバタイト膜成膜時の基材加熱温度を250℃以上、500℃以下としたことを特徴とする生体材料の製造方法

【請求項7】 アモルファスと結晶との混在アバタイト層を成膜する際の基材加熱温度を50℃越～250℃未満の温度範囲にするとともに、成膜中途の表層の結晶比率の増加に伴って上記基材加熱温度を上昇させることを特徴とする請求項6記載の生体材料の製造方法

【請求項8】 最表層のc軸配向結晶アバタイト膜の成膜後、500～600℃で5～60分加熱する熱処理を行うことを特徴とする請求項6または7に記載の生体材料の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、人工関節や人工血管、人工血管等の生体材料の基材に、生体との癒着性を向上させるためにハイドロキシアバタイト薄膜を被覆した生体材料および該生体材料の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】人工歯根等の生体材料では、生体との親和性を高めるために基材の表面にアバタイト膜を被覆したものが用いられている。上記アバタイト膜の形成方法としてはプラズマ溶射法やスパッタ法等のいくつかの方法が提案、実施されているが、実用的にはプラズマ溶射

法が一般に行われている。このプラズマ溶射法は比較的厚い結晶性の膜を効率よく形成することができるが、被膜組織の制御が難しく、アモルファスとc軸配向結晶とが混在した層になりやすい。一方、スパッタ法による薄膜はプラズマ溶射法に比べ、成膜効率は劣るものの、密着性や生体との親和性が良好であるとともに、緻密な構造を有し、表面も比較的平滑であるため、生体細胞に対する刺激が小さいという利点を有している。ところで、通常のスパッタではアモルファス状のアバタイト膜が形成されるが、アモルファスアバタイト膜は体液との接触により容易に体液中に溶出するという問題がある。一方、c軸配向した結晶性のアバタイト膜は上記溶出が殆どないことが知られており、このc軸配向結晶アバタイト膜はスパッタ時の基材温度を高温にすることにより得られる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のスパッタ法により得られたc軸配向結晶アバタイト膜は、基材との密着性が悪い上に機械的強度が弱くて破損しやすく、さらに内部応力が大きいため厚さを厚くする（例えば5μm厚越）と剥離しやすいという問題がある。また、プラズマ溶射法により形成されたアバタイト膜は、基材の表面に溶射粒子が乗った状態のため、その表層部の凹凸形状が激しく、アバタイトが元々機械的強度が弱いことも相まって表層部において破損しやすいという問題がある。本発明は、上記事情を背景としたいものであり、基材との密着性に優れ、かつ破損、剥離がなく、さらに体液への溶出も少ないアバタイト薄膜が形成された生体材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記課題を解決するため、本発明の生体材料のうち第1の発明は、生体材料用基材の表面に直接または間接的にアモルファスアバタイト膜が形成されているとともに、その最表層にc軸配向結晶アバタイト膜が形成されていることを特徴とする。第2の発明の生体材料は、下層のアモルファスアバタイト膜から上層の結晶アバタイト膜に至る間が、結晶アバタイト膜とアモルファス膜とを交互に積層したものであることを特徴とする。第3の発明の生体材料は、第1または第2の発明において、アモルファスアバタイト膜と結晶アバタイト膜との間が、アバタイトのアモルファスと結晶との混在した層であってその結晶比率が結晶アバタイト膜に向かうに従って段階的または連続的に増加していることを特徴とする。

【0005】第4の発明の生体材料は、第1～第3の発明において、生体材料用基材の表面にプラズマ溶射によるアバタイト膜が形成されており、その表層にアモルファスアバタイト膜が形成されていることを特徴とする。第5の発明の生体材料は、第4の発明において、プラズ

マ溶射アバタイト膜の表層に形成されるアモルファスアバタイト膜に変えて中間薄膜が形成されていることを特徴とする

【0006】第6の発明の生体材料の製造方法は、第1～第5発明の生体材料を製造する際にアバタイト膜をスパッタにより成膜する方法であって、アモルファスアバタイト膜成膜時の基材加熱温度を50℃以下、結晶アバタイト膜成膜時の基材加熱温度を250℃以上、500℃以下としたことを特徴とする。第7の発明の生体材料の製造方法は、第6の発明において、アモルファスと結晶との混在アバタイト層を成膜する際の基材加熱温度を50℃越～250℃未満の温度範囲にするとともに、成膜中途の表層の結晶比率の増加に伴って上記基材加熱温度を上昇させることを特徴とする。第8の発明の生体材料の製造方法は、第6または第7の発明において、最表層のc軸配向結晶アバタイト膜の成膜後、500～600度で5～60分加熱する熱処理を行うことを特徴とする。

【0007】本発明の生体材料では、その基材としてセラミックス、金属等適宜の材料を選定することができ、その用途も人工関節、人工歯根、人工血管等の広範囲に亘り、生体材料である限りは特定用途に限定されるものではない。この基材に形成されるアバタイト膜は、実質的にハイドロキシアバタイトからなるものであればよく、少量の他成分を含むことは許容される。なお、本発明では、上記基材表面に直接または間接的にアモルファスアバタイト膜を形成する。

【0008】したがって、アモルファスアバタイト膜を直接基材に形成する他に、他材料によって膜を形成した上層にアモルファスアバタイト膜を形成するものであってもよい。上記他材料膜にはセラミックスや金属材料を使用することができる。この材料は、機械的強度が強く、基材に対する接合性が良好なるものが望ましく、さらには、生体への有害性が少ないものが望ましい。これらの要求を満たす材料としては、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ やTi、Ti合金が挙げられる。また、後述するように基材表面にプラズマ溶射によるアバタイト膜を形成したものであってもよい。そして、最表層にはc軸に配向した結晶アバタイト膜を形成するが、最表層以外の結晶アバタイト膜では、必ずしもc軸に配向していることは必要でなく、a軸に配向したものや、特定軸に配向していないものであってもよい。

【0009】上記アモルファスアバタイト膜や結晶アバタイト膜(c軸配向のものを含む)、混在アバタイト層、中間薄膜、その他材料膜は、プラズマ溶射膜を除いてはスパッタ法により形成することができる。ただし、本発明としては、スパッタ法の採用やスパッタ法により形成された膜であることが必須となるものではなく、上記薄膜の形成には、その他の薄膜形成法、例えば真空蒸着法、CVD法、ゾル-ゲル法等を採用することも可能

であり、また各膜毎に異なる膜形成方法を採用することも可能である。ただし、基材の加熱温度の変更により、厚さ方向において組織を容易に制御できるという点でスパッタ法が有利である。

【0010】なお、上記スパッタ法により成膜する際には、各薄膜の厚さは、0.1～5μmの範囲内とするのが望ましい。これは、あまりに厚さが薄いと、所望の厚さの薄膜を得るのに多くの層が必要になり、製造作業が繁雑で効率が悪いためであり、また、5μmを越えると内部応力が大きくなって剥離やクラックが生じやすくなるためである。ただし、基材に直接成膜するアモルファス膜では基材との密着性を確保するため、また最表層のc軸配向結晶アバタイト膜では体液への溶出を有効に防止するため、上記範囲内において、さらに、それぞれ0.5μm以上の厚さとするのが望ましい。

【0011】また、アモルファスアバタイト膜と結晶アバタイト膜との間に混在アバタイト層を形成する場合には、混在アバタイト層は、厚さ方向に徐々に性質が変化するため内部応力の緩和作用が大きく、したがって膜厚も比較的厚くすることができる。ただし、あまり厚くすると剥離の問題が生じることから、混在アバタイト層の厚さは、上記膜厚の望ましい範囲に拘わらず、さらに、10μmまでは許容される。なお、剥離を確実に回避するという点では8μm以下とするのが望ましい。なお、本発明では、各薄膜の厚さを上記範囲にすることにより全体としては5μmを越える場合があるが、従来例と異なり、性質の異なるスパッタ膜が積層された状態にあるため内部応力が緩和されて剥離が有効に防止される。したがって、従来例のように剥離防止のために全体の膜厚が5μm以下に制約されるという問題が解消される。

【0012】また、上記スパッタ膜の形成においては、基材の加熱温度を変えることによって容易にアモルファス膜や結晶アバタイト膜を得ることができ、この加熱温度を段階的または連続的に昇温させることによってアモルファスアバタイト膜から結晶アバタイト膜に至る間を結晶アバタイト膜に向かうに従って結晶比率が上昇する混在アバタイト層とすることができる。これと逆に段階的または連続的に降温させれば、結晶アバタイト膜からアモルファスアバタイト膜に至る間をアモルファス膜に向かうに従って結晶比率が減少する混在アバタイト層とすることができる。そして基材を50℃以下にすることにより所望のアモルファスアバタイト膜が得られ、50℃越～250℃未満の間で加熱することにより混在アバタイト層が得られ、250℃以上500℃以下とすることにより結晶アバタイト膜が得られる。なお、結晶アバタイト膜の形成において基材加熱温度を500℃以下にするのが望ましいのは、500℃を越える温度で基材を加熱してスパッタ膜を形成すると、それ以前に形成されているアモルファスアバタイト膜や混在アバタイト層が熱影響を受け、それらが結晶化して結晶比率が上昇してし

まうためである。なお、上記アモルファス膜から混在アバタイト層を経て結晶アバタイト膜に至る皮膜は、1層であってもよいが、第2の発明に従ってアモルファスアバタイト膜と結晶アバタイト膜を交互に積層する際には、それぞれのアモルファスアバタイト膜と結晶アバタイト膜との間に上記混在アバタイト層を介在させることも可能である。なお、所望により内層にc軸配向結晶を得る場合や最表層にc軸配向結晶を形成する場合には、成膜速度等の調整により結晶を配向させることができる。

【0013】また、基材表面にプラズマ溶射膜を形成する場合、その厚さは特に限定されないが、効率的に厚膜を形成でき、また形成された膜が適度な強度を保つように、50～500 $\mu\text{m}$ の厚さとするのが望ましい。なお、この溶射膜は均一に成膜できないのでむらになり、薄い場合は基材の地肌が出てくることもあるが、上層の薄膜によりこれらの部分を覆うことができるので、プラズマ溶射膜単層に比べて膜厚の制約は受けにくい。上記プラズマ溶射膜を形成する場合、通常は、その上層に上述したアモルファスアバタイト膜を形成するが、これに比べて中間薄膜を形成したものであってもよい。この中間薄膜は、前述した、基材表面に形成する他材料膜と同様の観点から選定された材料で形成することができ、前記と同様に、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTi、Ti合金で膜を構成することができる。

【0014】また、最表層にc軸配向結晶アバタイト膜を形成した後、この結晶膜の結晶性を向上させるために生体材料を熱処理することも可能であり、この際の加熱温度は500～600℃、加熱時間は5～60分で行うのが望ましい。これは、500℃未満であると、結晶性の改善効果が十分に得られず、一方、600℃を越えると、上述したように、アモルファス膜や混在アバタイト層に悪影響を与えるためである。また、熱処理が5分未満であると熱処理の効果が十分ではなく、一方、60分を越えても熱処理の効果が飽和するため上記範囲内とする。なお、上記熱処理を行う際には、膜内の熱応力が大きくなる傾向があるため、結晶アバタイト膜（最表層に限らず）の厚さは、前記した膜厚の範囲内でさらに、1 $\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。

【0015】すなわち、本発明によれば、基材側に基材との接合性が優れ、また機械的強度にも優れた膜が得られ、最表層には、生体との親和性に優れ、また体液への溶出も少ないc軸配向結晶アバタイト膜が得られるので、耐久性に優れた良質の被膜を有する生体材料が得られる。さらに、下層のアモルファス膜と最表層のc軸配向結晶アバタイト膜との間で、アモルファス膜と結晶アバタイト膜を交互に積層すれば、性質の異なる材料の積層により内部応力が緩和され、強度が増す作用がある。また、結晶アバタイト膜が複数層積層されているので、万一、最表層の結晶膜が損傷しても、次々と被膜の溶出が起こることがなく、次の結晶膜によって溶出が阻止さ

れる効果もある。この効果をより大きくするためには内層の結晶膜もc軸配向とする。また、アモルファス膜と結晶アバタイト膜との間を結晶比率が連続的または段階的に変わる混在アバタイト層で構成すれば、性質を徐々に変えることができ、内部応力の緩和を一層効果的にする。

【0016】さらに、基材の表面にプラズマ溶射膜を形成するものでは、溶射の利点を生かして、安価（装置コストが低い、成膜時間短い等）な方法で被膜を形成することができる。そして、プラズマ溶射膜における凹凸表面には、その上層へのアモルファスアバタイト膜やこれに変わる中間層および最表層のc軸配向結晶が形成されているので、凹凸形状が緩和されるとともに最表層に緻密層が形成されて、表面部が強化され損傷が防止される。なお、プラズマ溶射膜上に上記薄膜を形成する際に、前記した薄膜の望ましい範囲内の厚さ（0.1～5 $\mu\text{m}$ ）にすれば、表面に若干の凹凸形状が残る、生体との親和性が増す効果もある。これは、アバタイト上に再成する骨や密着する皮膚などは癒着面に凹凸があり、表面積が大きい方が強い接合されると、凹凸によるアンカー効果が働き、さらに接合強度が上がるからである。

#### 【0017】

【発明の実施形態】以下に本発明の実施形態を説明する。

（実施形態1）図1に示すように、適宜の材料からなる基材1上に、スパッタにより0.1～5 $\mu\text{m}$ 厚のアモルファスアバタイト膜2とc軸配向結晶アバタイト膜3とを積層する。なお、スパッタに際しては、アモルファスアバタイト膜2を形成するときには基材1は50℃以下（例えば室温）にし、c軸配向結晶アバタイト膜3を形成するときには、基材1を250～500℃に加熱する。上記により、基材1には、接合強度の大きいアモルファスアバタイト膜2が形成されるために接合性の良好な被膜が形成され、さらに最表層には生体との親和性に優れ、体液への溶出が少ないc軸配向結晶アバタイト膜3が形成されるため、良質で耐久性に優れた被膜を有する生体材料が得られる。

【0018】（実施形態2）図2に示すように、基材1上に、スパッタにより0.1～5 $\mu\text{m}$ 厚のアモルファスアバタイト膜2a、2bとc軸配向結晶アバタイト膜3a、3bとを交互に積層する。なお、スパッタに際しての基材1の加熱温度は、実施形態1と同様に、アモルファスアバタイト膜2a、2bを形成するときは50℃以下、c軸配向結晶アバタイト膜3a、3bを形成するときには、250～500℃とする。上記により、実施形態1と同様に接合強度が高く、良質で耐久性に優れたアバタイト被膜を有する生体材料が得られる。またアモルファスアバタイト膜とc軸配向結晶アバタイト膜を交互に積層することにより、内部応力が緩和され、機械的強度が向上し、剥離が有効に防止される。また、最表層の

c軸配向結晶アパタイト膜3が損傷を受けた場合、アモルファスアパタイト膜2は溶出し易いものの、次層のc軸配向結晶アパタイト膜3aによって溶出がくい止められ、基材1にまで損傷が達してその結果、基材1が露出するのを有効に防止できる。

【0019】(実施形態3) この実施形態では、図3に示すように、50℃以下にした該基材1上に、スパッタにより0.1～5μm厚のアモルファスアパタイト膜2を形成し、その後、基材1の加熱温度を50℃～250℃未満の範囲で段階的に昇温させて(例えば150℃、200℃)、アモルファスとc軸配向結晶とが混在した混在アパタイト層213、223を順次形成する。この混在アパタイト層213と混在アパタイト層223との比較では、混在アパタイト層223の結晶比率は混在アパタイト層213よりも大きい。さらに、混在アパタイト層223の上層であって最表層には、基材1を250～500℃に加熱してスパッタすることによりc軸配向結晶アパタイト膜3を形成する。この実施形態では、実施形態2に示したように、接合強度が高く、良質で耐久性に優れ、しかも内部応力も緩和されて強度が増した被膜が得られる。さらに、この実施形態では、アモルファス膜からc軸配向結晶アパタイト膜に至る間が混在アパタイト層によって段階的に特性が変わるので、応力緩和による強度向上がより顕著になる。

【0020】(実施形態4) この実施形態では、図4に示すように、50℃以下にした基材1上に、スパッタにより0.1～5μm厚のアモルファスアパタイト膜2を形成し、その後、基材1の加熱温度を50℃～250℃未満の範囲で連続的に徐々に昇温させてアモルファスとc軸配向結晶が混在した混在アパタイト層23を形成する。この混在アパタイト層23は、c軸配向結晶アパタイト膜3に向かうに従い結晶比率が増大している。さらに、混在アパタイト層23の上層であって、最表層には基材1を250～500℃に加熱してc軸配向結晶アパタイト膜3を形成する。この実施形態では実施形態3に示した効果が得られるとともに、アモルファス膜からc軸配向結晶アパタイト膜に至る間が混在アパタイト層によって徐々に特性が変わるので、応力緩和による強度向上が一層顕著になる。

【0021】(実施形態5) この実施形態では、図5に示すように基材1上にセラミックス薄膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)4、セラミックス薄膜(ZrO<sub>2</sub>)5を形成し、その上層に実施形態1と同様にしてアモルファスアパタイト膜2、c軸配向結晶アパタイト膜3を順次形成したものであり、アモルファスアパタイト膜2を基材1上に間接的に形成したものに相当する。この実施形態では、実施形態1と同様に良質で耐久性の高い被膜を有する生体材料が得られる。しかも、基材1の接合強度は、上記セラミックス薄膜4、5の形成により十分なものとなっている。なお、この実施形態では、基材1上に2層のセラミ

ックス薄膜を形成したが、その層数は特に限定されるものではなく、1層でも3層以上でもよい。また、セラミックス薄膜でなく、金属薄膜でもよく、またこれらを積層したものであってもよい。

【0022】(実施形態6) この実施形態は、図6に示すように、基材1上にプラズマ溶射膜60を形成し、この溶射膜60の上層に基材1を50℃以下にして0.1～5μm厚のアモルファスアパタイト膜62をスパッタにより形成し、さらに基材1を250℃～500℃に加熱して上記アパタイト膜62上に0.1～5μm厚のc軸配向結晶アパタイト膜63を形成したものである。この実施形態では、プラズマ溶射膜の性質を利用して、効率的に厚膜のアパタイト被膜を形成することができ、さらには、上記各実施形態と同様に良質で耐久性に優れた生体材料が得られる。なお、この実施形態では、プラズマ溶射膜60上にアモルファスアパタイト膜62およびc軸配向結晶アパタイト膜63が形成されているため、プラズマ溶射膜60の凹凸形状は緩和されるものの若干の凹凸形状は残っている。この凹凸形状は、生体との親和性を増す効果がある。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の生体材料によれば、生体材料用基材の表面に直接または間接的にアモルファスアパタイト膜を形成するとともに、その最表層にc軸配向結晶アパタイト膜を形成するので、被膜の内部応力が緩和されて剥離や損傷が防止されるとともに、その表面では生体に対する親和性が高く、また体液に容易に溶出しにくい被膜が得られる。

【0024】また、下層のアモルファスアパタイト膜から上層の結晶アパタイト膜に至る間を、結晶アパタイト膜とアモルファス膜とを交互に積層したもので構成すれば、上記内部応力がより緩和され、また、アモルファスアパタイト膜と結晶アパタイト膜との間を、アパタイトのアモルファスと結晶とが混在した層であってその結晶比率が結晶アパタイト膜に向かうに従って段階的または連続的に増加する混在アパタイト層で構成すれば、内部応力は一層緩和される。

【0025】さらに、生体材料用基材の表面にプラズマ溶射によるアパタイト膜を形成し、該アパタイト膜の表面にアモルファスアパタイト膜またはこれに変わる中間層を形成し、最表層にc軸配向結晶アパタイト膜を形成すれば、上記効果が得られるとともに、被膜を効率的かつ安価に製造でき、厚膜化も容易である。

【0026】なお、上記各生体材料を製造する際に、アモルファスアパタイト膜成膜時の基材加熱温度を50℃以下、結晶アパタイト膜成膜時の基材加熱温度を250℃以上、500℃以下にしてスパッタすれば、基材上に上記アモルファスアパタイト膜と結晶アパタイト膜を容易に形成することができる。

【0027】さらに、アモルファスと結晶との混在アパ

タイト層を成膜する際に基材加熱温度を $50^{\circ}\text{C}$ 越 $\sim 250^{\circ}\text{C}$ 未満の温度範囲にするとともに、成膜中途の表層の結晶比率の増加に伴って上記基材加熱温度を上昇させてスパッタすれば、所望の結晶比率分布を有する混在アパタイト層を容易に形成することができる。

【0028】また、最表層のc軸配向結晶アパタイト膜の成膜後、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で $5\sim 60$ 分加熱する熱処理を行えば、アモルファス膜、混在アパタイト層に悪影響を与えることなくc軸配向結晶アパタイト膜の性質を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態の概略断面図である。

【図2】 同じく他の実施形態の概略断面図である。

【図3】 同じく他の実施形態の概略断面図である。

【図4】 同じく他の実施形態の概略断面図である。

【図5】 同じく他の実施形態の概略断面図である。

【図6】 同じく他の実施形態の概略断面図である。

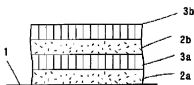
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 アモルファスアパタイト膜
- 2a アモルファスアパタイト膜
- 2b アモルファスアパタイト膜
- 213 混在アパタイト層
- 223 混在アパタイト層
- 23 混在アパタイト層
- 3 c軸配向結晶アパタイト膜
- 3a c軸配向結晶アパタイト膜
- 3b c軸配向結晶アパタイト膜
- 4 セラミックス薄膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- 5 セラミックス薄膜 ( $\text{ZrO}$ )
- 60 プラズマ溶射膜
- 62 アモルファスアパタイト膜
- 63 c軸配向結晶アパタイト膜

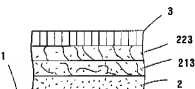
【図1】



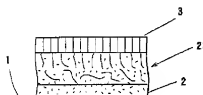
【図2】



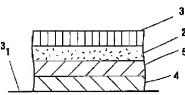
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 坂川 竜昭  
北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本  
製鋼所内

---

## TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the biomechanical material which covered the hydroxyapatite thin film, and this biomechanical material in order to raise adhesion nature with a living body to the substrate of biomechanical materials, such as an artificial joint, a dental implant, an artificial blood vessel.

---

## PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] In biomechanical materials, such as a dental implant, in order to improve compatibility with a living body, what covered the apatite film on the surface of the substrate is used. Although some methods, such as a plasma spray process and a sputtering technique, are proposed and enforced as a formation method of the above-mentioned apatite film, generally the plasma spray process is performed practical. Although this plasma spray process can form a comparatively thick crystalline film efficiently, control of tunic tissue is difficult and it is easy to become the layer in which the c-axis oriented crystal was intermingled as it is amorphous. On the other hand, although film formation efficiency is [ the thin film by a sputtering technique ] inferior compared with a plasma spray process, while adhesion and compatibility with a living body are good, it has a precise structure, and since it is comparatively smooth also in the surface, it has the advantage that the stimulus to a living body cell is small. By the way, although an amorphous-like apatite film is formed in usual weld slag, an amorphous apatite film has the problem that it is easily eluted in body fluid by contact with body fluid. It is known that the crystalline apatite film which carried out c-axis oriented does not almost have the above-mentioned elution on the other hand, and this c-axis oriented crystal apatite film is obtained by making substrate temperature at the time of weld slag into an elevated temperature.

---

## TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] since [ by the way, ] a mechanical strength is weak, it is easy to damage it to the top where adhesion with a substrate is bad and the c-axis oriented crystal apatite film obtained by the above-mentioned sputtering technique has still larger internal stress -- thickness -- thick -- carrying out (for example, 5-micrometer thickness \*\*) -- there is a problem of being easy to exfoliate. There is a problem of the uneven shape of the layer part being intense, and being easy to damage the apatite of a mechanical strength being also weak from the first in a layer part conjointly since the apatite film formed of the plasma spray process is in the state on which the spray particle rode on the surface of the substrate. This invention is made against the background of the above-mentioned situation, and is a thing.

the purpose is to provide a biomechanical material in which it is alike, and excels, and there are not breakage and exfoliation, and the apatite thin film also with still less elution to body fluid was formed, and a manufacturing method for the same.

---

## EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention]As explained above, while forming an amorphous apatite film in the surface of the substrate for biomechanical materials directly or indirectly according to the biomechanical material of this invention, Since a c-axis oriented crystal apatite film is formed in the outermost layer, while the internal stress of a tunic is eased and exfoliation and destruction are prevented, on the surface, the coat to which the compatibility to a living body is not highly eluted easily to body fluid is obtained.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline sectional view of one embodiment of this invention.

[Drawing 2]It is an outline sectional view of other same embodiments.

[Drawing 3]It is an outline sectional view of other same embodiments.

[Drawing 4]It is an outline sectional view of other same embodiments.

[Drawing 5]It is an outline sectional view of other same embodiments.

[Drawing 6]It is an outline sectional view of other same embodiments.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Amorphous apatite film

2a Amorphous apatite film

2b Amorphous apatite film

213 Mixture apatite layer

223 Mixture apatite layer

23 Mixture apatite layer

3 C-axis oriented crystal apatite film

3a C-axis oriented crystal apatite film

3b C-axis oriented crystal apatite film

4 Ceramic thin film ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ )

5 Ceramic thin film ( $\text{ZrO}$ )

60 Plasma metal spray film

62 Amorphous apatite film

63 C-axis oriented crystal apatite film



---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the biomechanical material which covered the hydroxyapatite thin film, and this biomechanical material in order to raise adhesion nature with a living body to the substrate of biomechanical materials, such as an artificial joint, a dental implant, an artificial blood vessel.

[0002]

[Description of the Prior Art] In biomechanical materials, such as a dental implant, in order to improve compatibility with a living body, what covered the apatite film on the surface of the substrate is used. Although some methods, such as a plasma spray process and a sputtering technique, are proposed and enforced as a formation method of the above-mentioned apatite film, generally the plasma spray process is performed practical. Although this plasma spray process can form a comparatively thick crystalline film efficiently, control of tunic tissue is difficult and it is easy to become the layer in which the c-axis oriented crystal was intermingled as it is amorphous. On the other hand, although film formation efficiency is [ the thin film by a sputtering technique ] inferior compared with a plasma spray process, while adhesion and compatibility with a living body are good, it has a precise structure, and since it is comparatively smooth also in the surface, it has the advantage that the stimulus to a living body cell is small. By the way, although an amorphous-like apatite film is formed in usual weld slag, an amorphous apatite film has the problem that it is easily eluted in body fluid by contact with body fluid. It is known that the crystalline apatite film which carried out c-axis oriented does not almost have the above-mentioned elution on the other hand, and this c-axis oriented crystal apatite film is obtained by making substrate temperature at the time of weld slag into an elevated temperature.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] since [ by the way, ] a mechanical strength is weak, it is easy to damage it to the top where adhesion with a substrate is bad and the c-axis oriented crystal apatite film obtained by the above-mentioned sputtering technique has still larger internal stress -- thickness -- thick -- carrying out (for example, 5-micrometer thickness \*\*) -- there is a problem of being easy to exfoliate. There is a problem of the uneven shape of the layer part being intense, and being easy to damage the apatite of a mechanical strength being also weak from the first in a layer part conjointly since the apatite film formed of the plasma spray process is in the state on which the spray particle rode on the surface of the substrate. This invention is made against the background of the above-mentioned situation, and is a thing. the purpose is to provide a biomechanical material in which it is alike, and excels, and there are not breakage and exfoliation, and the apatite thin film also with still less elution to body fluid was formed, and a manufacturing method for the same.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In order to solve an aforementioned problem, as for the 1st invention, while the amorphous apatite film is formed in the surface of the substrate for biomechanical materials directly or indirectly, the c-axis oriented crystal apatite film is formed in the outermost layer among the biomechanical materials of this invention. While the biomechanical material of the 2nd invention results [ from a lower layer amorphous apatite film ] in the upper crystal apatite film laminates a crystal apatite film and amorphous films by turns. In the 1st or 2nd invention, the biomechanical material of the 3rd invention between an amorphous apatite film and crystal apatite films, It is increasing gradually or continuously as it is the intermingled layer with a crystal as an apatite is amorphous, and the rate of crystal ratios faces to a crystal apatite film.

[0005]The apatite film according [ the biomechanical material of the 4th invention / on the 1st - the 3rd invention and ] to a plasma metal spray to the surface of the substrate for biomechanical materials is formed, and the amorphous apatite film is formed in the surface. The biomechanical material of the 5th invention is changed into the amorphous apatite film formed in the surface of a plasma metal spray apatite film in the 4th invention, and the intermediate thin film is formed. [0006]The manufacturing method of the biomechanical material of the 6th invention is the method of forming an apatite film by weld slag, when manufacturing the biomechanical material of the 1st - the 5th invention, 50 \*\* or less and the substrate cooking temperature at the time of crystal apatite film membrane formation were the substrate cooking temperature at the time of amorphous apatite film membrane formation not less than 250 \*\* and 500 \*\* or less.

While the manufacturing method of the biomechanical material of the 7th invention makes substrate cooking temperature at the time of forming a mixture apatite layer with a crystal as it is amorphous the temperature requirement below 50 \*\*\* -250 \*\* in the 6th invention, The above-mentioned substrate cooking temperature is raised with the increase in the rate of crystal ratios of the surface of membrane formation halfway. The manufacturing method of the biomechanical material of the 8th invention performs heat treatment heated at 500-600 \*\* for 5 to 60 minutes after membrane formation of the c-axis oriented crystal apatite film of the outermost layer in the 6th or 7th invention.

[0007]In the biomechanical material of this invention, proper materials, such as Ceramics Sub-Division and metal, can be selected as the substrate, and the use also covers large areas, such as an artificial joint, a dental implant, and an artificial blood vessel, and as long as it is a biomechanical material, it is not limited to a particular application. The apatite film formed in this substrate consists of hydroxyapatite substantially, and it is permitted that what is necessary is just to include a little other ingredients. In this invention, an amorphous apatite film is formed in the above-mentioned base material surface directly or indirectly.

[0008]Therefore, an amorphous apatite film may be formed in the upper layer which the amorphous apatite film was directly formed in the substrate, and also formed the film with other materials. Ceramics Sub-Division and a metallic material can be used for a material film besides the above. This material has a strong mechanical strength, what has the good junction nature to a substrate is desirable, and what has the still less hazardous property to a living body is desirable. As a material which fills these demands, ZrO and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti, and a Ti alloy are mentioned. The apatite film by a plasma metal spray may be formed in a base material surface so that it may mention later. And although the

crystal apatite film which carried out orientation to c axis is formed in the outermost layer, in crystal apatite films other than the outermost layer, it is not required to carry out orientation to c axis, and orientation may necessarily be carried out to neither what carried out orientation to the a-axis, nor a specific axis.

[0009]The above-mentioned amorphous apatite film, a crystal apatite film (a c-axis oriented thing is included), a mixture apatite layer, an intermediate thin film, and other material films can be formed by a sputtering technique except for a plasma metal spray film. However, it does not become indispensable that it is the film formed of adoption of a sputtering technique or a sputtering technique as this invention, and for formation of the above-mentioned thin film. It is also possible to adopt other thin-film-forming methods, for example, a vacuum deposition method, a CVD method, a sol gel process, etc., and it is also possible to adopt a different film formation method for every film. However, a sputtering technique is advantageous at the point that an organization is easily controllable by change of the cooking temperature of a substrate in a thickness direction.

[0010]As for the thickness of each thin film, when forming membranes by the above-mentioned sputtering technique, it is desirable to carry out within the limits of 0.1-5 micrometers. This is because many layers are needed for obtaining the thin film of desired thickness if thickness is too thin, fabrication operation is complicated and it is inefficient, and is for internal stress to become large and to become easy to produce exfoliation and a crack, if 5 micrometers is exceeded. However, in the amorphous films which form membranes directly to a substrate, in order to secure adhesion with a substrate, and in order to prevent the elution to body fluid effectively by the c-axis oriented crystal apatite film of the outermost layer, it is desirable to consider it as a thickness of 0.5 micrometers or more into a mentioned range further, respectively.

[0011]When forming a mixture apatite layer between an amorphous apatite film and a crystal apatite film, since character changes to a thickness direction gradually, thickness is also comparatively thick and the moderating actions of internal stress can make a mixture apatite layer large therefore. However, if it is made not much thick, since the problem of exfoliation will arise, the thickness of a mixture apatite layer is further permitted to 10 micrometers irrespective of the desirable range of the above-mentioned thickness. It is desirable for exfoliation to be 8 micrometers or less in that it avoids certainly. Although 5 micrometers may be exceeded as the whole by making thickness of each thin film into a mentioned range in this invention, since it is in the state where the sputter film in which character differs was laminated unlike the conventional example, internal stress is eased and exfoliation is prevented effectively. Therefore, the problem that the whole thickness is restrained by 5 micrometers or less like a conventional example for the prevention from exfoliation is solved.

[0012]In formation of the above-mentioned sputter film, amorphous films and a crystal apatite film can be easily obtained by changing the cooking temperature of a substrate. While resulting in a crystal apatite film from an amorphous apatite film by carrying out temperature up of this cooking temperature gradually or continuously can be made into the mixture apatite layer in which the rate of crystal ratios rises as it faces to a crystal apatite film. If this and reverse are made to lower the temperature gradually continuously [ again ], while resulting in an amorphous apatite film from a crystal apatite film can be made into the mixture apatite layer in which the rate of crystal ratios decreases as it goes to amorphous films. And by a substrate being 50 ° or less, a desired amorphous apatite

film is obtained, by heating in between below 500 °C -250 °C, a mixture apatite layer is obtained and a crystal apatite film is obtained by [ not less than 250 °C ] considering it as 500 °C or less. One with desirable substrate cooking temperature being 500 °C or less in formation of a crystal apatite film, When a substrate is heated at the temperature over 500 °C and a sputter film is formed, it is for the amorphous apatite film and mixture apatite layer which are formed before it to receive a thermal effect, and for them to crystallize, or for the rate of crystal ratios to rise. The coat from the above-mentioned amorphous films to a crystal apatite film through a mixture apatite layer, Although it may be one layer, when laminating an amorphous apatite film and a crystal apatite film by turns according to the 2nd invention, it is possible to also make the above-mentioned mixture apatite layer intervene between each amorphous apatite film and a crystal apatite film. When forming a c-axis oriented crystal in the case where a c-axis oriented crystal is obtained to a inner layer by request, or the outermost layer, orientation of the crystal can be carried out by adjustment of membrane formation speed etc.

[0013]When forming a plasma metal spray film in a base material surface, the thickness in particular is not limited, but it is desirable to consider it as a thickness of 50-500 micrometers so that the film which could form the thick film efficiently and was formed may maintain moderate intensity. Since this spraying film could not be formed uniformly, it became unevenness, when thin, the natural complexion of the substrate may have come out, but since these portions can be covered with the upper thin film, compared with a plasma metal spray film monolayer, it is hard to receive restrictions of thickness. When forming the above-mentioned plasma metal spray film, the amorphous apatite film mentioned above in the upper layer is usually formed, but it may change into this and an intermediate thin film may be formed. This intermediate thin film is formed in the base material surface mentioned above, and also it can be formed with the material selected from the same viewpoint as a material film, and can constitute a film from ZrO and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti, and a Ti alloy like the above.

[0014]After forming a c-axis oriented crystal apatite film in the outermost layer, in order to raise the crystallinity of this crystal film, it is also possible to heat-treat a biomechanical material, and it is desirable to perform cooking temperature in this case at 500-600 °C, and to perform cooking time in 5 to 60 minutes. This is for having an adverse effect on amorphous films or a mixture apatite layer, as mentioned above, when a crystalline improvement effect is not fully acquired as it is less than 500 °C, but 600 °C is exceeded on the other hand. even if the effect of heat treatment by heat treatment being less than 5 minutes exceeds 60 minutes on the other hand rather than is enough, since the effect of heat treatment is saturated, it is carried out in a mentioned range. As for the thickness of a crystal apatite film (not only the outermost layer), since there is a tendency for the heat stress in a film to become large when performing the above-mentioned heat treatment, it is still more desirable to be referred to as 1 micrometer or less within the limits of the above mentioned thickness.

[0015]That is, according to this invention, since the film which excelled [ side / substrate ] in junction nature with a substrate, and was excellent also in the mechanical strength is obtained, and it excels in compatibility with a living body in the outermost layer and a c-axis oriented crystal apatite film also with little elution to body fluid is obtained, the biomechanical material which has the good tunic excellent in endurance is obtained. Between lower layer amorphous films and the c-axis oriented crystal apatite film of the

outermost layer, if amorphous films and a crystal apatite film are laminated by turns, internal stress is eased by lamination of the material in which character differs, and there is an operation which intensity increases. Since the two or more layers crystal apatite film is laminated, even if the crystal film of the outermost layer should be damaged, elution of a tunic does not take place one after another, and it is effective in elution being prevented with the following crystal film. In order to enlarge this effect more, the crystal film of a inner layer is also made c-axis oriented. If the rate of crystal ratios constitutes between amorphous films and crystal apatite films from a mixture apatite layer which changes continuously or gradually, character can be changed gradually and relaxation of internal stress will be made much more effective.

[0016] In what forms a plasma metal spray film on the surface of a substrate, a tunic can be formed taking advantage of the advantage of thermal spraying by cheap methods (it is [ membrane formation time when apparatus cost is low ] short). And since the c-axis oriented crystal of an interlayer and the outermost layer which changes to the amorphous apatite film to the upper layer or this is formed in the irregular surface in a plasma metal spray film, while uneven shape is eased, a dense layer is formed in the outermost layer, a surface part is strengthened, and damage is prevented. If thickness (0.1-5 micrometers) of within the limits with the above mentioned desirable thin film is used when forming the above-mentioned thin film on a plasma metal spray film, some uneven shape remains in the surface and there is an effect whose compatibility with a living body increases. It is because the bone which re-<sup>\*</sup> this on an apatite, the skin to stick, etc. have unevenness in an adhesion side, the one where surface area is larger being joined strongly, and the anchor effect by unevenness work and bonding strength goes up further.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The embodiment of this invention is described below.

(Embodiment 1) As shown in drawing 1, the amorphous apatite film 2 of 0.1-5-micrometer thickness and the c-axis oriented crystal apatite film 3 are laminated by weld slag on the substrate 1 which consists of a proper material. On the occasion of weld slag, when forming the amorphous apatite film 2, the substrate 1 shall be 50 <sup>\*\*</sup> or less (for example, room temperature), and when forming the c-axis oriented crystal apatite film 3, the substrate 1 is heated at 250-500 <sup>\*\*</sup>. Since the amorphous apatite film 2 with large bonding strength is formed in the substrate 1 by the above, the good tunic of junction nature is formed by it. Since it furthermore excels in compatibility with a living body in the outermost layer and the c-axis oriented crystal apatite film 3 with little elution to body fluid is formed, it is good and the biomechanical material which has the tunic excellent in endurance is obtained.

[0018] (Embodiment 2) As shown in drawing 2, the amorphous apatite film 2a of 0.1-5-micrometer thickness, and 2b and the c-axis oriented crystal apatite films 3a and 3b are laminated by turns by weld slag on the substrate 1. When forming the amorphous apatite film 2a and 2b and the cooking temperature of the substrate 1 for weld slag forms 50 <sup>\*\*</sup> or less and the c-axis oriented crystal apatite films 3a and 3b like Embodiment 1, it shall be 250-500 <sup>\*\*</sup>. The biomechanical material which has the apatite tunic which bonding strength was high like Embodiment 1, was good, and was excellent in endurance by the above is obtained. By laminating an amorphous apatite film and a c-axis oriented crystal apatite film by turns, internal stress is eased, a mechanical strength improves and exfoliation is prevented effectively. Although amorphous apatite film 2b is easily eluted

when the c-axis oriented crystal apatite film 3b of the outermost layer receives damage, the substrate 1 can be effectively prevented from elution being stopped with the c-axis oriented crystal apatite film 3a of a next layer, and damage reaching even the substrate 1, and as a result being exposed.

[0019](Embodiment 3) In this embodiment, as shown in drawing 3, on this substrate 1 that was 50  $\mu\text{m}$  or less, The amorphous apatite film 2 of 0.1-5-micrometer thickness is formed by weld slag. Then, temperature up of the cooking temperature of the substrate 1 is gradually carried out in below 50  $^{\circ}\text{C}$  -250  $^{\circ}\text{C}$  (for example, 150  $^{\circ}\text{C}$ , 200  $^{\circ}\text{C}$ ), and the mixture apatite layers 213 and 223 in which the c-axis oriented crystal was intermingled as it is amorphous are formed one by one. In comparison with this mixture apatite layer 213 and the mixture apatite layer 223, the rate of crystal ratios of the mixture apatite layer 223 is larger than the mixture apatite layer 213. It is the upper layer of the mixture apatite layer 223, and the c-axis oriented crystal apatite film 3 is formed in the outermost layer by heating and carrying out the weld slag of the substrate 1 to 250-500  $^{\circ}\text{C}$ . According to this embodiment, as shown in Embodiment 2, bonding strength is high, and it is good, and excels in endurance, and the tunic which internal stress was moreover also eased and intensity increased is obtained. In this embodiment, since the characteristic changes gradually while resulting in a c-axis oriented crystal apatite film from amorphous films by a mixture apatite layer, the improving strength by stress relaxation becomes more remarkable.

[0020](Embodiment 4) In this embodiment, as shown in drawing 4, on the substrate 1 which was 50  $\mu\text{m}$  or less, the amorphous apatite film 2 of 0.1-5-micrometer thickness was formed by weld slag, temperature up of the cooking temperature of the substrate 1 was continuously carried out gradually in below 50  $^{\circ}\text{C}$  -250  $^{\circ}\text{C}$  after that, and the c-axis oriented crystal was intermingled as it is amorphous -- it forms mixture apatite layer 23. The rate of crystal ratios is increasing as this mixture apatite layer 23 faces to the c-axis oriented crystal apatite film 3. It is the upper layer of the mixture apatite layer 23, and the substrate 1 is heated at 250-500  $^{\circ}\text{C}$  in the outermost layer, and the c-axis oriented crystal apatite film 3 is formed. Since the characteristic changes gradually while resulting in a c-axis oriented crystal apatite film from amorphous films by a mixture apatite layer while the effect shown in Embodiment 3 by this embodiment is acquired, the improving strength by stress relaxation becomes much more remarkable.

[0021](Embodiment 5) In this embodiment, as shown in drawing 5, the ceramic thin film (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 4 and the ceramic thin film (ZrO) 5 are formed on the substrate 1. It is equivalent to what formed the amorphous apatite film 2 and the c-axis oriented crystal apatite film 3 in the upper layer one by one like Embodiment 1, and formed the amorphous apatite film 2 indirectly on the substrate 1. According to this embodiment, the biomechanical material which has a tunic whose endurance it is good like Embodiment 1 and is high is obtained. And the bonding strength of the substrate 1 is sufficient thing by formation of the above-mentioned ceramic thin films 4 and 5. In this embodiment, although the two-layer ceramic thin film was formed on the substrate 1, that number of layers in particular may not be limited, and one layer or three layers or more may be sufficient as it. Not a ceramic thin film but a metal thin film may be sufficient, and these may be laminated.

[0022](Embodiment 6) This embodiment forms the plasma metal spray film 60 on the substrate 1, as shown in drawing 6. The substrate 1 shall be 50  $\mu\text{m}$  or less, and the

amorphous apatite film 62 of 0.1-5-micrometer thickness is formed in the upper layer of this spraying film 60 by weld slag. Furthermore, the substrate 1 is heated at 250 °C - 500 °C, and the c-axis oriented crystal apatite film 63 of 0.1-5-micrometer thickness is formed on the above-mentioned apatite film 62. According to this embodiment, using the character of a plasma metal spray film, the apatite tunic of a thick film can be formed efficiently, it is still better like each above-mentioned embodiment, and the biomechanical material excellent in endurance is obtained. In this embodiment, since the amorphous apatite film 62 and the c-axis oriented crystal apatite film 63 are formed on the plasma metal spray film 60, the uneven shape of some of that by which the uneven shape of the plasma metal spray film 60 is eased remains. This uneven shape is effective in increasing compatibility with a living body.

[0023]

[Effect of the Invention]As explained above, while forming an amorphous apatite film in the surface of the substrate for biomechanical materials directly or indirectly according to the biomechanical material of this invention, Since a c-axis oriented crystal apatite film is formed in the outermost layer, while the internal stress of a tunic is eased and exfoliation and destruction are prevented, on the surface, the coat to which the compatibility to a living body is not highly eluted easily to body fluid is obtained.

[0024]If it is what was laminated by turns and a crystal apatite film and amorphous films are constituted, while resulting in the upper crystal apatite film from a lower layer amorphous apatite film, It is eased more by the above-mentioned internal stress, and between an amorphous apatite film and crystal apatite films, If constituted from a mixture apatite layer which is a layer in which the crystal was intermingled as an apatite is amorphous, and increases gradually or continuously as the rate of crystal ratios faces to a crystal apatite film, internal stress will be eased further.

[0025]If the apatite film by a plasma metal spray is formed in the surface of the substrate for biomechanical materials, the interlayer who changes to the surface of this apatite film at an amorphous apatite film or this is formed and a c-axis oriented crystal apatite film is formed in the outermost layer, While the above-mentioned effect is acquired, a tunic can be manufactured efficiently and cheaply and thick-film-izing is also easy.

[0026]If 50 °C or less and the substrate cooking temperature at the time of crystal apatite film membrane formation shall be not less than 250 °C and 500 °C or less and the weld slag of the substrate cooking temperature at the time of amorphous apatite film membrane formation is carried out when manufacturing each above-mentioned biomechanical material, The above-mentioned amorphous apatite film and a crystal apatite film can be easily formed on a substrate.

[0027]When forming a mixture apatite layer with a crystal as it is amorphous, while making substrate cooking temperature into the temperature requirement below 50 °C - 250 °C. If the above-mentioned substrate cooking temperature is raised and weld slag is carried out with the increase in the rate of crystal ratios of the surface of membrane formation halfway, the mixture apatite layer which has the desired rate distribution of crystal ratios can be formed easily.

[0028]After membrane formation of the c-axis oriented crystal apatite film of the outermost layer, if heat treatment heated at 500-600 °C for 5 to 60 minutes is performed, the character of a c-axis oriented crystal apatite film can be raised, without having an adverse effect on amorphous films and a mixture apatite layer.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A biomechanical material characterized by forming a c-axis oriented crystal apatite film in the outermost layer while an amorphous apatite film is formed in the surface of a substrate for biomechanical materials directly or indirectly [Claim 2]The biomechanical material according to claim 1, wherein while resulting [ from a lower layer amorphous apatite film ] in the upper c-axis oriented crystal apatite film laminates a crystal apatite film and amorphous films by turns [Claim 3]The biomechanical material according to claim 1 or 2 which is the layer in which a crystal was intermingled as an apatite of between an amorphous apatite film and crystal apatite films is amorphous, and is characterized by increasing gradually or continuously as the rate of crystal ratios faces to a crystal apatite film [Claim 4]The biomechanical material according to claim 1 to 3, wherein an apatite film by a plasma metal spray is formed in the surface of a substrate for biomechanical materials and an amorphous apatite film is formed in the surface [Claim 5]The biomechanical material according to claim 4, wherein it changes into an amorphous apatite film formed in a surface of a plasma metal spray apatite film and an intermediate thin film is formed [Claim 6]It is the method of forming an apatite film by weld slag, when manufacturing the biomechanical material according to claim 1 to 5, A manufacturing method of a biomechanical material 50 \*\* or less and substrate cooking temperature at the time of crystal apatite film membrane formation being substrate cooking temperature at the time of amorphous apatite film membrane formation not less than 250 \*\* and 500 \*\* or less [Claim 7]A manufacturing method of the biomechanical material according to claim 6 characterized by raising the above-mentioned substrate cooking temperature with an increase in a rate of crystal ratios of a surface of membrane formation halfway while making substrate cooking temperature at the time of forming a mixture apatite layer with a crystal as it is amorphous into a temperature requirement below 50 \*\* -250 \*\* [Claim 8]A manufacturing method of the biomechanical material according to claim 6 or 7 performing heat treatment heated at 500-600 \*\* for 5 to 60 minutes after membrane formation of a c-axis oriented crystal apatite film of the outermost layer

---